

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/86010 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22B 3/44, C02F 1/62, 9/00, 1/52, C01G 49/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05178

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Mai 2001 (08.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 22 867.4 10. Mai 2000 (10.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KRONOS TITAN GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Peschstrasse 5, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHINKITZ, Dieter [DE/DE]; Pfarrer-Jekel-Strasse 5, 51381 Leverkusen (DE).

(74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Von Kreisler Seiting Werner, Deichmannhaus am Dom, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, NO, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: METHOD FOR ELIMINATING NICKEL IONS AND LEAD IONS FROM FERROUS SALT SOLUTIONS

A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON NICKEL- UND BLEIIONEN AUS EISENSALZLÖSUNGEN

WO 01/86010

(57) Abstract: For purifying an iron(II) salt solution contaminated with nickel ions and lead ions, the hyperstoichiometric addition of sodium sulfide or sodium hydrogen sulfide in the acid range has proved itself as suitable when a residence time in the order of one hour is adhered to before the sulfides are removed by filtration. The residual contents are equal to less than 30 mg per liter for nickel and less than 7.5 mg per liter for lead.

(57) Zusammenfassung: Zur Reinigung einer mit Nickel- und Bleiionen belasteten Eisen(II)salzlösung hat sich die überstöchiometrische Zugabe von Natriumsulfid oder Natriumhydrogensulfid im sauren Bereich als geeignet erwiesen, wenn vor der Abfiltration der Sulfide eine Verweilzeit in der Größenordnung einer Stunde eingehalten wird. Die Restgehalten liegen dann für Nickel unter 30 mg pro Liter und bei Blei unter 7,5 mg pro Liter.

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zum Entfernen von Nickel- und Bleiionen aus Eisensalzlösungen

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zum Entfernen von Nickel- und Bleiionen aus Eisen(II)salzlösungen durch Fällen und Abtrennen entsprechender Sulfide.

Generell erfolgt eine Herabsetzung der Schwermetallionenkonzentration (Reinigung) in Lösungen durch chemische Ausfällung entsprechender Hydroxide oder Karbonate. Im industriellen Maßstab wird jedoch die auf Grund des niedrigen Löslichkeitsproduktes erwartete Reinigungswirkung aus vielerlei Gründen oft nicht erreicht; von Einfluß sind die Zeit (Unvollständigkeit der Reaktion), der Gehalt anderer in der Lösung vorhandener Stoffe (deren "Ionenstärke"), mögliche Komplexbildungen (Umwandlungen in Verbindungen mit höherer Löslichkeit) und vor allem die Handhabbarkeit der Niederschläge (z. B. deren Filtrierbarkeit).

Eine Fällung von Schwermetallionen als Schwermetallsulfide ist i. d. R. auch möglich und manchmal bevorzugt, da oft schon im sauren Bereich die Löslichkeit der Sulfide hinreichend niedrig ist, siehe z. B. D. Bhattacharyya et al., Precipitation of heavy metals with sodium sulfide: Bench-scale and full-scale experimental results, American Institute of Chemical Engineers Symposium Series 209, Vol. 77 (1981) 31-38. In L. Bauch et al., Elimination von Blei und Nickel aus salzreichen Wässern durch Sulfidfällung und Flockung, Vom Wasser, 75, 375-392 (1990), wird jedoch darauf hingewiesen, dass die nach den thermodynamischen Daten zu erwartenden niedrigen Restkonzentrationen vor allem von Nickel in salzreichen Abwässern praktisch nicht erreicht werden.

Aufgabe der Erfindung war ein Verfahren im industriellen Maßstab zur weitgehenden Entfernung von Blei- und Nickelionen aus Eisensalzlösungen, wobei sich die Eisenionen überwiegend im

zweiwertigen Zustand befinden. Unter weitgehend soll verstanden werden, dass bei Nickel 30 mg pro l und bei Blei 7,5 mg pro l sicher unterschritten werden, aber möglichst wenig gelöstes Eisen dabei mit ausfallen soll.

Die Aufgabe wird von einem Verfahren zum Entfernen von Nickel- und Bleiionen aus Eisen(II)salzlösungen durch Fällen und Abtrennen entsprechender Sulfide gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass im sauren Bereich ein Alkalisulfid überstöchiometrisch zugegeben wird und nach einer Verweilzeit der Niederschlag abfiltriert wird.

Entgegen den bisherigen Erfahrungen können so in großtechnischem Maßstab wirtschaftlich und sicher Eisen(II)salzlösungen gereinigt werden. Auch in gesättigten Eisen(II)salzlösungen werden die Nickelionengehalte von 30 mg/l unterschritten, Werte die beispielsweise in Deutschland beim Einsatz von Eisen(II)salzlösungen zur Wasseraufbereitung eingehalten werden müssen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf verhältnismäßig "reine" wässrige Lösungen mit einem geringen Blei- und Nickelionengehalt anwendbar. Es ist ein hinreichend hoher Gehalt bis hin zur Sättigung an Eisen(II)ionen für das Verfahren erforderlich, was bei technischen Lösungen, die beispielsweise beim Stahlbeizen oder beim Auslaugen des bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren anfallenden Zyklonstaubes entstehen, gegeben ist.

In solchen technischen Eisen(II)salzlösungen sind stets - wenn auch oft in geringem Umfang - Eisen(III)ionen vorhanden. Sie werden eher als die Eisen(II)ionen schon im sauren Bereich gefällt und scheinen in einer Reaktionskette als "Sulfidüberträger" auf gelöstes Nickel zu fungieren. Dieses (langsam gebildete) Ni_2S_3 (mit extrem niedrigem Löslichkeitsprodukt) wird aus der Lösung entfernt, und diese Langsamkeit

der Reaktion dürfte der Grund für die unbedingt einzuhaltende und überaus lange Verweilzeit von größtenteils eindeutig einer Stunde sein.

Besonders geeignet als Fällmittel sind wässrige Lösungen von Natriumhydrogensulfid oder Natriumsulfid. Bei den Reaktionsbedingungen wird wegen der hohen Eisenkonzentration kein Schwefelwasserstoff freigesetzt.

Die Erfindung ist im Folgenden beispielhaft beschrieben.

Eine typische "belastete" Eisen(II)chloridlösung aus Zykロンstaub, wie er bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridprozess anfällt, hat folgende Zusammensetzung: Fe 8,8 Gew.-%, Mn 1,61 Gew.-%, HCl 2,6 Gew.-%, Ti 410 ppm, Cr 1170 ppm, V 2420 ppm, Nb 580 ppm, Zr 1146 ppm, Ni 95 ppm, Pb 16 ppm. Durch selektive Fällung mit einer Kalksteinmehl-Suspension (wie beispielsweise in der DE 42 43 559 A1 beschrieben) bei einem pH-Wert um 3 werden die drei- und höherwertigen Schwermetalle, insbesondere Chrom, Vanadium, Titan und Zirkonium als Hydroxide ausgefällt und abfiltriert. Die in Lösung verbleibenden von der Hydroxidfällung nicht erfassten Schwermetallionen umfassen das gesamte Nickel und das Blei der Ursprungslösung, so dass eine nach DE 42 43 959 A1 vorgereinigte Lösung die vom Gesetzgeber festgelegten Grenzwerte überschreitet.

Gemäß der Erfindung gelingt die erforderliche Herabsetzung der Nickel- und Bleiionenkonzentration, wenn nach der Vorneutralisation vorzugsweise mit Dolomitsteinmehl, also noch im sauren Bereich, etwa bei pH 3, Alkalisulfid in die (gesättigte) Eisen(II)salzlösung (etwa 8,5 Gew.-% Fe) zudosiert wird. In einer typischen Anordnung wird eine mit Kalksteinmehl vorneutralisierte Eisenlösung (16 m³ Charge) in einen Behälter abgelassen und während dieser Zeit 100 l Alkalisulfidlösung (14 %ig) kontinuierlich zudosiert. Die Zugabemenge an Alkalisulfid wird zuvor einmal empirisch ermittelt und beibehalten; bezogen allein auf die

Summe von Nickel und Blei ist die Menge des Alkalisulfides überstöchiometrisch dosiert. Da jedoch die mitgefällten Eisen(III)ionen (und partiell auch Mangan) zu berücksichtigen sind, liegt der stöchiometrische Überschuß in engen Grenzen. Im Anschluß an die Sulfidzugabe ist eine Verweilzeit von einer Stunde erforderlich, um die Ausfällung zu vervollständigen. Danach erfolgt eine Filtration der Schwermetallsulfide gemeinsam mit den Schwermetallhydroxiden, die effektiv mittels einer Membranfilterpresse durchgeführt werden kann. Das Filtrat aus der Filterpresse der nunmehr gereinigten Eisen(II)chloridlösung enthält Nickel und Blei in einer Konzentration, die den gesetzlichen Auflagen genügt.

Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die in DE 42 43 559 A1 aufgezeigte sehr gute Filtrierbarkeit "kugelförmiger" Hydroxide durch die Sulfidfällung nicht beeinträchtigt wird.

Wird von NaHS-Sackware ausgegangen, tritt beim Ansetzen der Alkalisulfidlösung eher eine Geruchsbelästigung durch Schwefelwasserstoff auf als bei Na₂S-Sackware.

Die Ergebnisse sind im Einzelnen in der Tabelle 1 dargestellt. Da die Reinigungswirkung in beiden Fällen vergleichbar gut ist, sprechen die Betriebsversuche für die Verwendung von Na₂S-Schuppen.

T a b e l l e 1

Lösung aus:	NaHS	Na ₂ S
zugegebene Menge pro 200 t - Ansatz	11,6 kg (entspricht 600 ppm NaHS 70 - 72 %)	20 kg (entspricht 1000 ppm Na ₂ S 60 - 62 %)

mittlerer Sulfidionengehalt [ppm]	240	246
Ni-Gehalt der Ausgangsproben [mg/mol Fe]	35 - 50	
Pb-Gehalt der Ausgangsproben [mg/mol Fe]	6,6 - 8,4	
mittlerer Ni-Gehalt nach Abreicherung [mg/mol Fe]	16	7,5
mittlerer Pb-Gehalt nach Abreicherung [mg/mol Fe]	4,9	4,7

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Nickel- und Bleiionen aus Eisen(II)salzlösungen durch Fällen und Abtrennen entsprechender Sulfide, dadurch gekennzeichnet, dass im sauren Bereich ein Alkalisulfid überstöchiometrisch zugegeben wird und nach einer Verweilzeit der Niederschlag abfiltriert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisen(II)salzlösung durch Auslaugen des bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren anfallenden Zyklonstaubes entstanden ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisen(II)salzlösung eine Stahlbeizlösung ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Bereich der Eisen(II)salzlösung während der Zugabe des Alkalisulfids 3 - 3,5 beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalisulfid Natriumhydrogensulfid zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalisulfid Natriumsulfid zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalisulfid als wässrige Lösung

zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzte Menge Alkalisulfid für eine gesättigte Eisen(II)salzlösung im Bereich 600 - 1000 ppm liegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit bis zur Abtrennung des Sulfidniederschlags im Bereich 1 Stunde liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Restgehalt an Nickel nach der Sulfidfällung unter 30 mg pro Liter Eisensalzlösung liegt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Restgehalt an Blei nach der Sulfidfällung unter 7,5 mg pro Liter Eisensalzlösung liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C22B3/44	C02F1/62	C02F9/00	C02F1/52	C01G49/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22B C02F C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 503 017 A (GADD ROLF K ET AL) 5 March 1985 (1985-03-05) column 1, line 13 - line 16; example 1 column 2, line 5 - line 20	1-11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M25, AN 1987-226841 XP002177659 & SU 1 275 055 A (KRASY NONFERR METAL), 7 December 1986 (1986-12-07) abstract	1, 4
Y	DE 42 43 559 A (KRONOS TITAN GMBH) 23 June 1994 (1994-06-23) cited in the application page 3, line 30 - line 40; claims 1-3	2, 3, 8

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2001

Date of mailing of the international search report

28/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bombeke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.
PCT/EP 01/05178

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 740 331 A (ANDERSON J ET AL) 19 June 1973 (1973-06-19) column 3, line 33 - line 42; example II; tables I,II -----	5-7,9-11
Y	US 4 102 784 A (SCHLAUCH RICHARD M) 25 July 1978 (1978-07-25) examples V,VII -----	5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/EP 01/05178

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4503017	A 05-03-1985		SE 420487 B CA 1165907 A1 ES 499707 D0 ES 8204697 A1 FI 813323 A FR 2477521 A1 GR 74477 A1 IT 1136915 B JP 57500233 T PH 16981 A PT 72522 A ,B SE 8001720 A WO 8102569 A1	12-10-1981 17-04-1984 01-05-1982 16-08-1982 23-10-1981 11-09-1981 28-06-1984 03-09-1986 12-02-1982 04-05-1984 01-03-1981 05-03-1980 17-09-1981
SU 1275055	A 07-12-1986	SU	1275055 A1	07-12-1986
DE 4243559	A 23-06-1994		DE 4243559 A1 AU 658081 B2 AU 5206593 A CA 2112076 A1 DE 59302604 D1 EP 0604817 A1 US 5407650 A	23-06-1994 30-03-1995 07-07-1994 23-06-1994 20-06-1996 06-07-1994 18-04-1995
US 3740331	A 19-06-1973		AU 465742 B AU 4262472 A CA 968084 A1 JP 51043307 B	09-10-1975 29-11-1973 20-05-1975 20-11-1976
US 4102784	A 25-07-1978		AU 2436177 A CA 1069626 A1 JP 52148473 A	26-10-1978 08-01-1980 09-12-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05178A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C22B3/44 C02F1/62 C02F9/00 C02F1/52 C01G49/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C22B C02F C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 503 017 A (GADD ROLF K ET AL) 5. März 1985 (1985-03-05) Spalte 1, Zeile 13 – Zeile 16; Beispiel 1 Spalte 2, Zeile 5 – Zeile 20 ----	1-11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M25, AN 1987-226841 XP002177659 & SU 1 275 055 A (KRASY NONFERR METAL), 7. Dezember 1986 (1986-12-07) Zusammenfassung ----	1, 4 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
17. September 2001	28/09/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bombeke, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05178

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 43 559 A (KRONOS TITAN GMBH) 23. Juni 1994 (1994-06-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 30 - Zeile 40; Ansprüche 1-3 ---	2,3,8
Y	US 3 740 331 A (ANDERSON J ET AL) 19. Juni 1973 (1973-06-19) Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 42; Beispiel II; Tabellen I,II ---	5-7,9-11
Y	US 4 102 784 A (SCHLAUCH RICHARD M) 25. Juli 1978 (1978-07-25) Beispiele V,VII -----	5-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05178

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4503017	A	05-03-1985	SE CA ES ES FI FR GR IT JP PH PT SE WO	420487 B 1165907 A1 499707 D0 8204697 A1 813323 A 2477521 A1 74477 A1 1136915 B 57500233 T 16981 A 72522 A ,B 8001720 A 8102569 A1		12-10-1981 17-04-1984 01-05-1982 16-08-1982 23-10-1981 11-09-1981 28-06-1984 03-09-1986 12-02-1982 04-05-1984 01-03-1981 05-03-1980 17-09-1981
SU 1275055	A	07-12-1986	SU	1275055 A1		07-12-1986
DE 4243559	A	23-06-1994	DE AU AU CA DE EP US	4243559 A1 658081 B2 5206593 A 2112076 A1 59302604 D1 0604817 A1 5407650 A		23-06-1994 30-03-1995 07-07-1994 23-06-1994 20-06-1996 06-07-1994 18-04-1995
US 3740331	A	19-06-1973	AU AU CA JP	465742 B 4262472 A 968084 A1 51043307 B		09-10-1975 29-11-1973 20-05-1975 20-11-1976
US 4102784	A	25-07-1978	AU CA JP	2436177 A 1069626 A1 52148473 A		26-10-1978 08-01-1980 09-12-1977

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.